Ueber einige

säureradicalehaltige Sulfoharnstoffe

und deren Entschwefelungsproducte

nebst der Frage

über die

Constitution des Cyanamids, sowie über ein Diargentdicyandiamidin.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Alphonse Oscar de Saligny

aus Rumänien.

ROSTOCK.

Carl Boldt's Buchdruckerei.

1875.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0103

Ueber einige säureradicalehaltige Sulfoharnstoffe und deren Entschwefelungsproducte.

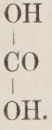
Einleitung.

Körper von analoger Constitution ist man gewöhnt neben einander zu besprechen, um die ihnen gemeinsamen Eigenschaften übersichtlicher hervortreten, und so die Analogie zwischen ihnen allgemeiner und ausgesprochener sich erweisen zu lassen. Spricht man daher von Sulfoharnstoff, so denkt man unwillkürlich an den im Jahre 1773 von Rouelle d. J. im Harn entdeckten und von Fourcroy und Vauquelin näher untersuchten Harnstoff, der erst 55 Jahre später eine grosse Rolle in der Gesichte der Chemie spielen sollte, und nach dessen Vorbilde der Sulfoharnstoff, die Verbindung, welche in dem Folgenden den Gegenstand der Besprechung bilden soll, gleichsam nachgebildet wurde. Es ist nämlich die von Wöhler im Jahre 1828 ausgeführte Synthese dieses Körpers, den man vorher nur als Product des Organismus kannte, und dessen organische Natur desshalb Niemand bezweifelte, welche die damals herrschende Ansicht, dass in der lebenden Natur die Elemente ganz anderen Gesetzen gehorchten als in der todten und dass in Folge dessen durch das

Handhaben des Chemismus nur unorganisch chemisch zusammengesetzte Körper aus Elementen dargestellt werden könnten, völlig in Frage stellte. Die Annahme, dass zur Bildung solcher organischer Verbindungen Kräfte sui generis erfordert würden, die nur im lebenden Organismus thätig seien, in welchem Sinne Berzelius auch die organische Chemie als die Chemie der Pflanzen- und Thiersubstanzen oder der Körper, die unter dem Einflusse der Lebenskraft gebildet werden, sowie auch derjenigen Substanzen, welche aus jenen durch chemische Umwandlungen erhalten werden, definirte, hat schwinden müssen. Eine neue Methode zur Erkenntniss des Wesens organischer Körper wurde mit der glänzenden Entdeckung Wöhlers bekannt und trat jetzt die Chemie gleichsam in eine neue Aera ein. Obgleich aber von den Chemikern der Synthese die regste Aufmerksamkeit gezollt wurde, weil sie die Bedeutung derselben für die Entwickelung ihrer Wissenschaft erkannt hatten, so folgte doch erst siebzehn Jahre später eine zweite Synthese, welche der Wöhler'schen an Wichtigkeit zur Seite gestellt werden konnte. Es war die von Kolbe ausgeführte Synthese der Trichloressigsäure, aus welcher Melsens noch in demselben Jahre die Essigsäure durch sogenannte inverse Substitution erhielt. Es folgten nun die Synthesen des Methans, des Aethans, des Toluols, des Xylols, der Ameisensäure, des Aethylens, des Aethylalkohols, des Acetylens u. s. w. und jetzt sind dieselben fast alltäglich. Zu allen diesen schönen Untersuchungen hat also die Synthese des Harnstoffs gleichsam den Anstoss gegeben. Merkwürdig aber ist es, wie bei dem stets erstrebten Ziele der Chemiker, wenn sie Sauerstoffverbindungen vor sich haben, die entsprechenden

Schwefelkörper zu erhalten, die Synthese des Harnstoffs hat so lange warten müssen auf die des Sulfoharnstoffs und dies um so mehr, als zwischen den Synthesen dieser Körper im Grunde genommen vollständige Analogie herrscht und die Aufmerksamkeit auf Sulfoharnstoff immer durch seine lange vorher dargestellten Substitutionsproducte wach gehalten wurde. Indess mit der im Jahre 1869 erfolgten Synthese dieses Körpers gewann die ganze sich von ihm ableitende Körperklasse mehr Interesse und in neuester Zeit werden die Sulfoharnstoffverbindungen mehrfach zum Gegenstand der Forschung gemacht; insbesondere aber ist es die Entschwefelung dieser Verbindungen, welche sich recht eingehender Untersuchungen erfreut. In dem Folgenden werde ich mir erlauben, unter Anderem auch einige hierhergehörende, von mir beobachtete Thatsachen zu besprechen; bevor ich aber dazu übergehe, sei es mir verstattet, die Constitution und die Substitutionsproducte des Harnstoffs und Sulfoharnstoffs in Kürze zu berühren.

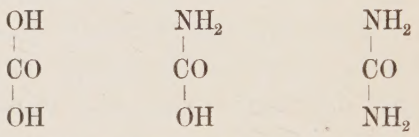
Der Harnstoff leitet sich von der Kohlensäure ab. Die hypothetische Kohlensäure ist eine zweibasische Säure von folgender Constitution:



Denkt man sich in dieser Verbindung den monovalenten Atomcomplex NH_2 für eine aequivalente Gruppe OH substituirt, so erhält man die Carbaminsäure, welche in freiem Zustande noch unbekannt ist:

Kohlensäure, Carbaminsäure.

Werden in der Kohlensäure beide Hydroxyle durch Amidogruppen ersetzt, so entsteht der Harnstoff oder das Carbamid. Die Carbaminsäure ist gleichsam als Uebergangsglied von der Kohlensäure zum Carbamid zu betrachten:

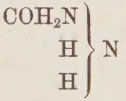


Kohlensäure, Carbaminsäure, Carbamid.

Der Harnstoff oder das Carbamid ist das Amid der zweibasischen Kohlensäure, ist daher ein Diamid.[1]) Gründe

---

[1]) Kolbe (Zeitschr. für Chem. 1867, S. 50) betrachtet dagegen den Harnstoff als Monoamid und zwar als Amid der Carbaminsäure. Der Harnstoff ist nach ihm ein Ammoniak, in welchem das Carbaminsäureradical COH_2N für ein typisches Wasserstoffatom fungirt:



Die Betrachtung des Carbaminsäureamids als nicht identisch mit Carbamid ist, wie bekannt, nur möglich im Sinne der von dem genannten Chemiker aufgestellten Unterordnungs- oder Subordinationstheorie, wonach die im Carbaminsäureradical enthaltene Amidogruppe, obgleich der anderen aequivalent, doch ihr subordinirt ist, während nach der Verkettungstheorie diese beiden Amidogruppen einander gleichsam coordinirt sind.

für diese Behauptung sind seine Entstehungsweise aus Carbonylchlorid und Ammoniak, aus Kohlensäureaether und Ammoniak: Reactionen, welche allgemein sind für die Bildungsweise der Amide (Natanson, Ann. der Chem. u. Pharm. 98, 287).

Analog dem Harnstoff haben wir den Thioharnstoff oder Sulfoharnstoff, zuerst von Reynolds[1]) im J. 1869 durch Erhitzen von sulfocyansaurem Ammonium auf 170° gewonnen:

Harnstoff, Sulfoharnstoff.

Im Harnstoff sowohl wie im Sulfoharnstoff können die Wasserstoffatome durch monovalente und polyvalente organische Radicale ersetzt werden. So entstehen zahlreiche Derivate. Es ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen, allen Wasserstoff im Harnstoff zu substituiren, vielmehr erstreckt sich hier die Substitution bloss bis auf drei Atome Wasserstoff, denn die von A. W. Hofmann in den Ann. der Chem. u. Pharm. B. 78, S. 274 erwähnte, von ihm nicht näher untersuchte, Verbindung, welche er durch Einwirkung von Tetraethylammoniumoxyd auf Cyansäure erhielt und von der er glaubte, sie sei ein Tetraethylharnstoff, erwies sich später als dieser Zusammensetzung nicht entsprechend. Was aber den Thioharnstoff anbetrifft, so hat Nencki[2]) in neuester Zeit, indem er Aldehydammo-

---

[1]) Chem. Soc. J. [2]. CVII, 1.

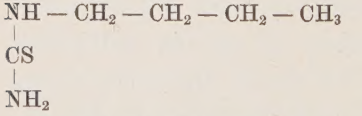
[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VII, 162.

niak auf denselben reagiren liess, einen Körper bekommen, welcher wohl als ein vollständig substituirter Thioharnstoff, jedoch nicht frei, sondern in Combination mit einem Molekül Ammoniak, anzusehen ist.

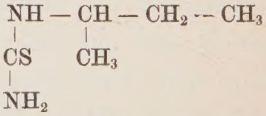
Betrachtet man die Formel des Harnstoffs, sowie die des Thioharnstoffs, so erkennt man alsbald, dass, wenn zwei Wasserstoffatome in diesen Körpern durch zwei aequivalente, einerlei ob gleiche oder verschiedene, organische Radicale ersetzt werden, nothwendig zwei isomere Verbindungen entstehen müssen, je nachdem die beiden substituirenden Atomgruppen in einer und derselben Amidogruppe gelagert sind, oder in jeder der beiden letzten Gruppen ein Wasserstoff durch dieselben ersetzt ist. Folgende Diagramme, worin R ein monovalentes organisches Radical repräsentiren soll, mögen bildlich das Vorerwähnte vorstellen:[1])

---

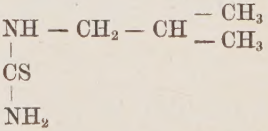
[1]) Bei monosubstituirten Harnstoffen und Sulfoharnstoffen ist die Isomerie bloss durch die der substituirenden Radicale selbst bedingt. In dieser Beziehung sind die von A. W. Hofmann (Ber. der deutsch. chem. Ges. VII, 508) bei Gelegenheit einer Untersuchung über das aetherische Oel der Cochlearia officinalis dargestellten drei isomeren Monobutylsulfoharnstoffe höchst interessant:



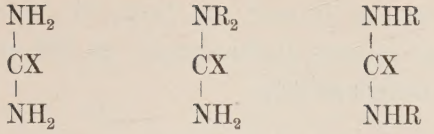
normaler Butylsulfoharnstoff,



secundärer Butylsulfoharnstoff,



Isobutylsulfoharnstoff.

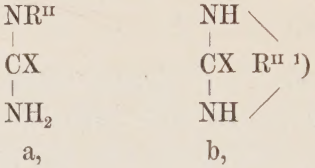


a, b.

Theoretisch sind drei isomere trisubstituirte und tetrasubstituirte Harnstoffe oder Sulfoharnstoffe möglich, vorausgesetzt, dass die monovalenten Wasserstoff in ihnen ersetzenden Gruppen, verschieden sind; im entgegengesetzten Falle, also wenn die substituirenden Radicale gleich sind, lässt die Theorie nur je eine Verbindung zu. Die Frage nach der relativen Stellung der substituirenden Atomgruppen lässt sich, falls dieselben Kohlenwasserstoffreste sind, oder überhaupt von fixen Alkalien alterirt werden, durch das Studium des Verhaltens dieser Verbindungen gegen Kalium- oder Natriumhydroxyd entscheiden. Haben wir einen disubstituirten Harnstoff mit einem der eben erwähnten Reagentien zersetzt und treten unter den Zersetzungsproducten desselben ein secundäres Amin und Ammoniak auf, so lässt uns dies auf die mit a bezeichnete Constitutionsformel schliessen; ist hingegen unter den Zersetzungsproducten desselben ein primäres Amin nachweisbar und kein Ammoniak, so haben wir Grund, uns die Verbindung nach b construirt zu denken. In ähnlicher Weise finden wir in der Untersuchung der Amine, welche ein trisubstituirter oder ein tetrasubstituirter Harnstoff mit fixen Alkalien liefert, einen willkommenen Fingerzeig für die Constitution dieser Harnstoffe.

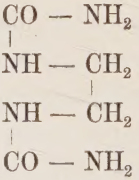
Eine bivalente Atomgruppe kann nicht allein in einem Molekül Carbamid oder Sulfocarbamid substituirend

auftreten, um so je nach der Lage, die sie in ihm annimmt, zwei isomere Verbindungen zu liefern von nachstehenden Constitutionen:



a, b,

sondern ist auch ihrer Zweiwerthigkeit zufolge im Stande, zwei Carbamidmoleküle zu verketten und sogenannte condensirte Harnstoffe zu bilden. Solche Verbindungen sind hauptsächlich von Volhard und Schiff untersucht worden. Volhard[2]) erhielt durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Aethylendiammoniumchlorid Aethylendicarbamid:



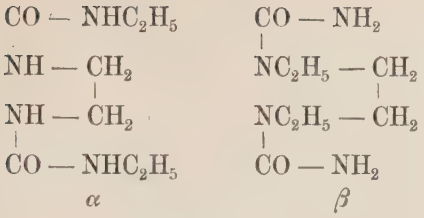
Aethylendicarbamid.

Nach einer analogen Reaction stellte er folgende interessante isomere diaethylirte Aethylendicarbamide her:

---

[1]) Reynolds (Ber. der deutsch. chem. Ges. IV, 800) hat nach einer von Schiff aufgefundenen Reaction einen dem Schema b entsprechenden Harnstoff und Sulfoharnstoff gewonnen, in welchen $CH - CH_3$ als bivalentes Radical fungirt.

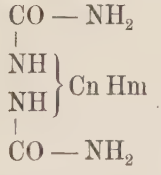
[2]) Ann. der Chem. und Pharm. B. 119, S. 348.



α β

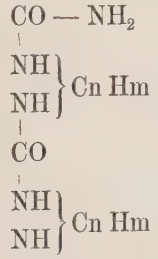
Diaethylaethylendicarbamid.

Höhere Condensationsgrade lassen sich erreichen mittelst einer von Schiff aufgefundenen Reaction. Die Aldehyde reagiren nämlich nach Schiffs Angabe[1]) auf eine alkoholische oder wässerige Lösung von Harnstoff in der Weise, dass ein Condensationsproduct von der Formel:



Diureïd

sich bildet; lässt man aber die betreffenden Aldehyde auf gepulverten Harnstoff einwirken, so wird das Reactionsproduct ein Triureïd sein:

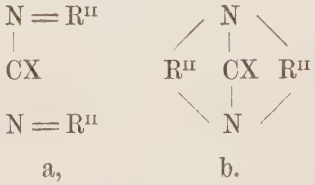


Triureïd.

[1]) Compt. rend. LXVII, 454.

Tetrureïde und Hexureïde entstehen, wenn Diureïde und Triureïde mit einem Ueberschuss von Aldehyd bei etwa 120°—140° behandelt werden. So ist es Schiff gelungen, mit Hülfe des Oenanthols zwölf Moleküle Harnstoff aneinander zu binden und einen hochconstituirten Körper von der Zusammensetzung $C_{89}H_{180}N_{24}O_{12}$ zu erhalten.

Durch den Eintritt zweier bivalenten Atomgruppen in Harnstoff- oder Sulfoharnstoffmolekül könnten der Theorie zufolge zwei isomere Körper entstehen, deren Constitutionen alsdann folgenden Diagrammen entsprechen müssten:



a, b.

Das schon erwähnte, von Nencki in den Berichten der deutsch. chem. Ges. B. VII, S. 162 beschriebene, durch Einwirkung von Aldehydammoniak auf Sulfoharnstoff dargestellte, Sulfoharnstoffderivat, in dem sämmtlicher Wasserstoff durch zwei bivalente Kohlenwasserstoffreste ersetzt ist, könnte man, mit Rücksicht auf die Wirkungsweise der Aldehyde auf Harnstoff, als nach dem Diagramme b construirt betrachten. Ein Sulfoharnstoffabkömmling, welcher hinsichtlich der vollständigen Substitution seines Wasserstoffs und ausserdem wegen der Mannigfaltigkeit der in ihm enthaltenen Elemente theoretisches Interesse darbietet, ist der von A. W. Hofmann[1]) dargestellte merkwürdige

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. Suppl. I, 57.

Sulfoharnstoff, in welchem ein Stickstoffatom durch Phosphor, drei Wasserstoffatome durch drei Aethylgruppen und ein Wasserstoffatom durch eine Phenylgruppe ersetzt sind. Diesem Körper, den er durch Zusammenbringen von Triaethylphoshin und Phenylsenföl erhielt, kommt nachstehende Structurformel zu:

$$\begin{array}{l} P\,(C_2H_5)_2 \quad {}^{1}) \\ | \\ CS \\ | \\ N\,(C_2H_5)\,(C_6H_5) \end{array}$$

Da die von mir zu beschreibenden Sulfoharnstoffderivate zu den monovalente Säureradicale enthaltenden Harnstoffen gehören, sei es mir gestattet, etwas diese Körperklasse Betreffendes noch hinzuzufügen.

---

[1]) Dieser complexe Harnstoff beansprucht auch insofern ein gewisses Interesse, als er nach Kolbes Theorie eigentlich nicht existiren dürfte (Kolbe, Zeitschr. für Chemie B. 10). Wie bekannt ist dieser Forscher der Meinung, dass man die Bildung der Harnstoffe aus einem Ammoniak und einer Cyansäureverbindung als einen Substitutionsprocess auffassen müsse, welcher immer so verläuft, dass die Cyansäureverbindung mit einem der typischen Wasserstoffatome des Ammoniaks sich vereinigend dieses Wasserstoffatom im Ammoniak substituirt. Aus diesem Grunde können nach seiner Ansicht die tertiären Ammoniake, welche keinen typischen Wasserstoff mehr besitzen, mit Cyansäure keinen Harnstoff liefern. Giebt man nun zu, dass Phenylsenföl analog dem Carbanilid construirt ist, und dass Triaethylphosphin sich, rücksichtlich seiner Constitution, analog dem Triaethylamin verhält, so ist die Bildung dieses complexen Harnstoffs jedenfalls nicht in Einklang zu bringen mit der erwähnten Theorie.

Die ersten dieser Körperklasse angehörenden Verbindungen sind von Zinin[1]) und Moldenhauer[2]) zugleich durch Einwirkung der betreffenden Säurechloride auf Harnstoff dargestellt worden. Es sind diese der Acetylharnstoff, der Benzoyl-, Butyryl- und Valerylharnstoff, welche alle der allgemeinen Formel:

$$\begin{array}{l} NH - CO - R \text{ [3])} \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

entsprechen. Nach einer analogen Reaction ist der Chloracetylharnstoff von Beilstein und Jazukowitsch gewonnen worden. Auch die vom Sulfoharnstoff sich ableitenden ähnlichen Verbindungen lassen sich nach diesem Verfahren erzeugen: so ist der Benzoylsulfoharnstoff von Pike,[4]) der Acetyl- und Chloracetylsulfoharnstoff von Nencki[5]) (der letztere zugleich auch von Volhard) erhalten worden. Der Diacetylsulfoharnstoff wurde von Schmidt dargetellt. Ich meinerseits habe den Valeryl- und Nitrobenzoylsulfoharnstoff in ähnlicher Weise producirt, um die Entschwefelungsproducte derselben zu studiren.

Scheitz, J. E. Marsh und Geuther[6]) haben eine andere Methode für die Darstellung solcher Körper an-

---

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. 92, 403.

[2]) Ann. der Chem. und Pharm. 94, 100.

[3]) Ein monovalentes Säureradical soll von nun an mit $R^1 - CO$ bezeichnet werden.

[4]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VI, 755.

[5]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VI, 598.

[6]) Zeitschr. für Chem. 1868, S. 304.

gegeben. Die Anydride einbasischer Säuren wirken nämlich, ihren Beobachtungen zufolge, auf den Harnstoff (wie Nencki gezeigt hat, auch auf den Sulfoharnstoff — Ber. der deutsch. chem. Ges. VI, 598 —) in dem Sinne, dass ein Säureharnstoff unter Bildung des Hydrats des angewendeten Säureanydrids entsteht, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} R-CO \\ | \\ O \\ | \\ R-CO \end{array} = \begin{array}{l} NH-CO-R \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ O \\ | \\ R-CO. \end{array}$$

Ich habe diese Reaction angewendet, um Sulfoharnstoffe mit verschiedenen Säureradicalen zu gewinnen; indess scheint die Wirkung der Anydride einbasischer Säuren auf bereits ein Säureradical enthaltende Sulfoharnstoffe sehr schwach zu sein, denn letztere werden von ihnen fast gar nicht angegriffen.

Valerylsulfoharnstoff.

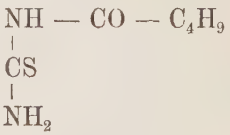
Werden ein Molekül Valerylchlorid und zwei Moleküle Sulfoharnstoff zusammengebracht und in einem offenen Kolben im Paraffinbade erwärmt, so löst sich gegen 160° der Sulfoharnstoff in Valerylchlorid und beim Abkühlen des flüssigen Einwirkungsproductes erstarrt alsbald das Ganze zu einer Krystallmasse, während der intensive Geruch nach Valerylchlorid verschwindet. Der Krystallkuchen löst sich leicht in heissem Alkohol; versetzt man diese heisse concentrirte alkoholische Lösung mit kaltem Wasser, so scheiden sich Haufen von Krystallen ab, welche dreimal aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100°

getrocknet einen constanten, zwischen 155° und 156° liegenden Schmelzpunct besitzen, bei der Analyse aber Zahlen liefern, die mit der Formel des Valerylsulfoharnstoffs $C_6H_{12}N_2OS$ übereinstimmen. So ergab eine mit Bleichromat ausgeführte Verbrennung von 0,2336 Gr. dieser Substanz 0,2552 Gr. Kohlensäure und 0,1629 Gr. Wasser, entsprechend 45,01 pr. C. Kohlenstoff mit 7,75 pr. C. Wasserstoff.

Die Formel $C_6H_{12}N_2OS$ verlangt:

		Theorie.	Versuch.
C_6	= 72	45,00	45,01
H_{12}	= 12	7,50	7,75
N_2	= 28	—	—
O	= 16	—	—
S	= 32	—	—
	160		

Der Körper ist also Sulfoharnstoff, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das monovalente Säureradical Valeryl $C_4H_9 - CO$ vertreten ist:



Valerylsulfoharnstoff.

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heissem, sehr leicht dagegen in Alkohol, Aether und Eisessig. Sie bildet schön glänzende Nadeln, welche den allgemein den Sulfoharnstoffen zukommenden intensiv bittern Geschmack besitzen. Mit Platinchlorid giebt sie ein in Wasser unlösliches Platinsalz,

mit Silbernitrat eine weisse Fällung, die sich beim Kochen unter Bildung von Silbersulfid schwärzt. In der Absicht, einen Valerylacetylsulfoharnstoff darzustellen, liess ich Essigsäureanydrid auf Valerylsulfoharnstoff einwirken; es findet jedoch unter denselben keine Reaction statt. Der Valerylsulfoharnstoff wird ruhig von Essigsäureanydrid aufgelöst und krystallisirt daraus vollkommen unverändert; dies wurde constatirt durch den Schmelzpunct, welcher genau der des Valerylsulfoharnstoffs war.

Nitrobenzoylsulfoharnstoff.

Sulfoharnstoffderivate, welche Nitrogruppen enthalten, sind sehr wenig bekannt. Brückner[1]) hat bei längerer Digestion von Nitranilin (aus Dinitrobenzol) mit der entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung Dinitrosulfocarbanilid bekommen. Durch Erhitzen von Phenylsenföl und dem oben genannten Nitranilin lässt sich nach seiner Angabe auch das entsprechende Mononitrosubstitutionsproduct erhalten. Ich stellte durch Einwirkung von einem Molekül Nitrobenzoylchlorid auf zwei Moleküle Sulfoharnstoff den Nitrobenzoylsulfoharnstoff dar, um zu sehen, ob sich derselbe in anderer Weise gegen Essigsäureanydrid verhalte, als der Benzoylsulfoharnstoff, von dem ich gleich erwähnen will, dass er von Essigsäureanydrid gerade so wie Valerylsulfoharnstoff nicht verändert wird. Um Nitrobenzoylsulfoharnstoff zu gewinnen, wird der Versuch in ähnlicher Weise angestellt,

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VI, 1103.

wie zur Darstellung von Valerylsulfoharnstoff. Es werden also die oben angedeuteten Mengen in einem offenen Kolben im Paraffinbade bis ungefähr 140° erwärmt, bei welcher Temperatur die Reaction vor sich geht. Die nunmehr geschmolzene Masse nimmt eine bräunliche Färbung an und erstarrt alsbald beim Erkalten. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man eine pulverige gelbe Substanz, deren Schmelzpunct bei 194° liegt.

0,2590 Gr. der bei 100° getrockneten Substanz gab mit Bleichromat verbrannt 0,2936 Gr. Kohlensäure und 0,0696 Gr. Wasser, entsprechend 42,52 pr. C. Kohlenstoff mit 3,35 pr. C. Wasserstoff.

Zu einer volumetrischen Stickstoffbestimmung nach Dumas wurde 0,3230 Gr. genommen, welches 53,5 C. C. Stickgas bei 22° und 761,8^{mm} Luftdruck lieferte. Dieses Volumen auf normalen Druck und normale Temperatur nach der Formel:

$$V_1 = \frac{V\ (p - f)}{760\ (1 + 0{,}00366\ t)}$$

reducirt, worin V das beobachtete Volumen, p der Barometerst., f die in Millimeter-Quecksilberdruck ausgedrückte Maximaltension des Wasserdampfes bei t° bedeutet, beträgt 48,35 C. C. Stickstoff. In der oben angeführten Gleichung repräsentirt V_1 das reducirte Volumen. Nach Multiplication dieser letzten Zahl mit 0,001254056 Gr., dem Gewichte eines C. C. Stickstoffs bei 0° und 760^{mm} Baromst., bekommt man den Werth 0,0606 Gr. entsprechend 18,78 Stickstoff pr. C.

Den Resultaten obiger Analysen zufolge ist der Körper der Voraussetzung gemäss nach der Formel:

$$\begin{array}{l} NH - CO - C_6H_4\ (NO_2) \\ | \\ CS \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

zusammengesetzt, denn diese verlangt folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
$C_8 = 96$	42,67	4,52
$H_7 = 7$	3,11	3,35
$N_3 = 42$	18,67	18,74
$(S + O_3) = 80$	35,55	—
225	100,00	

Der Nitrobenzoylsulfoharnstoff ist, wie schon erwähnt, ein krystallinisches gelbes Pulver, welches an der Luft eine fleischrothe Färbung annimmt. Er ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, leichter hingegen in Aether und Eisessig. Mit Platinchlorid giebt er einen in Wasser unlöslichen Niederschlag; beim Vermischen mit Silbernitrat entsteht eine weisse Fällung, die sich beim Erwärmen allmälig unter Bildung von Schwefelsilber zersetzt.

Es ist ferner bekannt, wie manchmal der Eintritt einer Nitrogruppe in einen Körper, welcher sich sonst gegen ein Reagens neutral verhält, dieses Verhalten wesentlich dahin modificirt, dass eine Wirkung zwischen denselben stattfindet; so lässt sich, wie Biedermann und Andreoni[1]) gezeigt haben, nicht das Naphthylamin durch Kochen mit Kalilauge in Naphthol verwandeln. Nimmt man

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VI, 342.

hingegen Nitronaphthylamin, welches allerdings noch acetylirt ist und behandelt es mit Kaliumhydroxyd, so entsteht beim längeren Kochen Nitronaphthol und Ammoniak. Wir sehen also hier, wie die Anwesenheit der Nitrogruppe im Naphthylamin dessen Reaction der Kalilauge gegenüber wesentlich steigert. Es war nun von Interesse zu sehen, ob sich wirklich Nitrobenzoylsulfoharnstoff gegen Essigsäureanydrid anders verhalte, als Benzoylsulfoharnstoff, welcher, wie ich schon gesagt habe, von Essigsäureanydrid nicht alterirt wird. Der Nitrobenzoylsulfoharnstoff verändert sich auch nicht beim längeren Kochen mit Essigsäureanydrid; er löst sich darin und krystallisirt wieder heraus. Die Gegenwart der Nitrogruppe hat also in diesem Falle das Verhalten des Benzoylsulfoharnstoffs gegen Essigsäureanydrid in keinerlei Weise modificirt.

Gelegentlich der näheren Besprechung Säureradicale enthaltender Sulfoharnstoffe habe ich erwähnt, dass der Valerylsulfoharnstoff und Nitrobenzoylsulfoharnstoff von mir dargestellt worden sind hauptsächlich, um ihr Verhalten entschwefelnden Agentien gegenüber zu studiren. Dieses Studium, welches die Fortsetzung einer mit der Entschwefelung des Benzoyl- und Acetylsulfoharnstoffs begonnenen Reihe von Versuchen bezüglich der Einwirkung desulfurisirender Agentien auf säureradicalehaltige Sulfoharnstoffe ist und welches nun erlaubt, die bei solchen Desulfurisationsprocessen stattfindenden Reactionen in einer allgemeinen Gleichung auszudrücken, mag als ein Beitrag zur interessanten Geschichte der Entschwefelung substituirter Sulfoharnstoffe betrachtet werden.

Obgleich wir schon sehr frühzeitig Versuchen begegnen, organischen schwefelhaltigen Verbindungen den Schwefel zu entziehen, so ist es doch erst in Folge der in die Natur organischer Körper durch die Fortschritte der Chemie gebrachten Klarheit gelungen, in dieser Richtung gewisse Gesetzmässigkeiten aufzustellen und ein Zusammenfassen der Thatsachen vorzunehmen. Als die erste hierhergehörige Untersuchung von wissenschaftlicher Wichtigkeit ist wohl die von Heinrich Will zu erwähnen, welche uns einen Aufschluss über das Verhalten des Quecksilberoxyds gegenüber dem Thiosinamin giebt.

Dieser Forscher bemerkt in seiner schönen Arbeit über die Constitution des Oels des schwarzen Senfs,[1]) dass Bussy und Robiquet zuerst auf die Wirkung des Quecksilberoxyds auf Thiosinamin aufmerksam gemacht hätten. Einen klaren Einblick in den Reactionsvorgang konnten jedoch diese Chemiker nicht haben, da erst Will die Frage, ob Thiosinamin sauerstoffhaltig sei oder nicht, mit analytischen Belegen entscheiden musste. Aus Wills Untersuchung geht nun hervor, dass die Wirkung des Quecksilberoxyds auf Thiosinamin derart ist, dass es dem letzteren allen Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff entzieht und so die Bildung eines schwefelfreien Körpers veranlasst, welchen er mit dem Namen Sinamin belegt. Die einfachste Formel, welche dem Sinamin zukommt und welche auch dieser Verbindung von Will gegeben wurde, ist $C_4H_6N_2$. Hofmann[2]) hat indess später nach-

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. 52, 1.

[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. B. II, S. 603.

gewiesen, dass man die Formel verdreifachen und den Körper als triallylirtes Melamin ansehen müsse. Einige Jahre später erhielt jedoch letzterer Chemiker das Sulfocarbanilid.[1]) Er entschwefelte dasselbe mit Quecksilberoxyd und bekam Diphenylharnstoff. Diesen erzielten Resultaten gemäss ist das Verhalten geschwefelter Harnstoffe Quecksilberoxyd gegenüber ein wesentlich verschiedenes, je nachdem das letztere auf mono- oder disubstituirte Sulfoharnstoffe wirkt. Als Hofmann[2]) weiterhin die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf methylirten, dimethylirten, aethylirten und diaethylirten Sulfoharnstoff untersuchte, hatte er Gelegenheit diese Reactionen im Grunde zu bestätigen, konnte aber auch zugleich eine Anzahl sehr interessanter Thatsachen bezüglich des Polymerisationsgrades der Entschwefelungsproducte monosubstituirter Sulfoharnstoffe beobachten, welche Beobachtungen ihn dazu führten, das Desulfurisationsproduct des Thiosinamins anders aufzufassen, als der Entdecker desselben. Er kam nämlich durch seine in dieser Richtung angestellten Versuche zu folgendem Schluss: monosubstituirte Sulfoharnstoffe erzeugen, wenn ihnen der Schwefel mittels Quecksilberoxyds entzogen wird, substituirte Cyanamide, welche sich sofort zu trisubstituirten Melaminen polymerisiren; disubstituirte hingegen liefern unter denselben Bedingungen disubstituirte Harnstoffe. Weith[3]) von dem Gedanken ausgehend, dass

---

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. 70, 144.
[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. II, 600.
[3]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VII, 10.

die Entschwefelung der substituirten Harnstoffe (schwefelhaltigen) in beiden Fällen zunächst in gleichem Sinne verlaufe, stets in erster Linie ein substituirtes Cyanamid entstehe und dieses dann, falls es disubstituirt ist, unter Wasseraufnahme in den zugehörigen Harnstoff übergehe, nahm die Entschwefelung des Sulfocarbanilids in einem wasserfreien Lösungsmittel, das auch für Wasser nur ein geringes Lösungsvermögen besitzt, in Benzol, vor. Der Versuch brachte die Bestätigung nur insofern, als er einen Körper erhielt, der die Zusammensetzung des Diphenylcyanamids hat, dem er aber aus seinem Verhalten zu Anilin (Bildung von α- Triphenylguanidin) diese Constitutionsformel beilegt:

$$\begin{array}{l} N - C_6H_5 \\ \| \\ C \\ \| \\ N - C_6H_5 \end{array}$$

Er betrachtet diese Verbindung als eine dem Diphenylcyanamid[1]) isomere und nennt sie Carbodiphenylimid.

Aus diesen Thatsachen ersehen wir nun, dass die Bedingungen, unter denen man arbeitet, auf die Entschwefelungsproducte substituirter Sulfoharnstoffe von wesentlichem Einflusse sind, dass mithin unter geeigneten Bedingungen die Reaction zwischen Quecksilberoxyd und substituirten Sulfoharnstoffen sich immer auf den Verlust letzterer an Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff zurückführen lässt.

---

[1]) Das Diphenylcyanamid ist auch erst in neuester Zeit von demselben Forscher (Ber. der deutsch. chem. Ges. VII, 843) durch Einwirkung von Chlorcyangas auf Diphenylamin allerdings in polymerisirtem Zustande erhalten worden.

Nach der Angabe Reynolds',[1]) des Entdeckers des normalen Sulfoharnstoffs, sollte dieser Körper mit Silberoxyd entschwefelt den gewöhnlichen Harnstoff erzeugen. Allein diese Angabe war bloss auf eine qualitative Reaction gestüzt. Merkwürdigerweise giebt das Dicyandiamid, welches nach Hofmann[2]) das polymerisirte Entschwefelungsproduct des normalen Sulfoharnstoffs ist, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd analog dem gewöhnlichen Harnstoff einen Niederschlag, welcher sich in Chlornatrium auflöst, wodurch die irrige Angabe Reynolds' erklärt wird. Ich habe eben erwähnt, dass nach Hofmann das polymerisirte Entschwefelungsproduct des Sulfoharnstoffs Dicyandiamid ist. Thatsächlich hat er Dicyandiamid durch Desulfurisation dieses Körpers erhalten, sprach jedoch die Vermuthung aus, dass sich ursprünglich bei der Reaction Cyanamid gebildet habe, welches alsdann in Dicyandiamid übergegangen sei. Diese Vermuthung durch Versuche zu bestätigen, also gleichsam die Reaction auf halbem Wege zu sistiren, ist H. Baumann[3]) gelungen. Letzterer beobachtete nämlich, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine actherische Lösung von Cyanamid dieselbe sich bald trübe und Reynolds' Harnstoff sich abscheide. Dieser Versuch liess wahrscheinlich erscheinen, dass beim Desulfurisiren des Thioharnstoffs unter geeigneten Bedingungen auch wieder Cyanamid regenerirt werden könnte. Cyanamid geht aber in das polymere Dicyandiamid unter folgenden Bedingungen über:

---

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. II, S. 44.

[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. II, S. 605.

[3]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VI, S. 1376.

1. bei längerer Berührung mit Wasser,
2. bei höherer Temperatur,
3. bei Gegenwart von Alkalien.

Vermeidet man diese Bedingungen bei der Entschwefelung des Sulfoharnstoffs, so verwandelt sich derselbe fast vollständig in Cyanamid. Zu dem Ende nimmt Baumann die Entschwefelung in alkoholischer Lösung vor. Von dem Versuche, das Cyanamid in fester Form aus der alkoholischen Lösung zu erhalten, liess sich Baumann wahrscheinlich durch unrichtige Angaben der Entdecker Cloëz und Cannizzaro[1]) über das Verhalten desselben beim Erhitzen in wässeriger Lösung abschrecken. Vor Kurzem hat indess Volhard[2]) ein sehr leicht ausführbares und sicheres Verfahren angegeben, um diese Verbindung in Substanz zu gewinnen.

Stellen wir nun die Resultate der Desulfurisation des Sulfoharnstoffs in normalem und substituirtem Zustande zusammen, so erkennen wir darin keine Regelmässigkeiten; es ist vielmehr auffallend, wie eine relativ mehr symmetrisch construirte Verbindung, wenn ihr einige durch ihre Anzahl und Lage die Symmetrie durchaus nicht beeinträchtigende Elemente entzogen werden, einen unsymmetrischen Körper liefert, während eine ursprünglich auf Symmetrie weniger Anspruch habende dieselbe unter den nämlichen Umständen in vollstem Sinne des Wortes behält. Ersteres gilt von der Erzeugung des Cyanamids aus normalem Schwefelharnstoff, letzteres hingegen von der Bildung des Diphenylcarbodiimids bei der Entschwefelung des Sulfocarbanilids

[1]) Compt. rend. XXXII, 62.

[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VII.

in Benzollösung. Die Entstehung des Cyanamids aus normalem Thioharnstoff schliesst jedoch nicht die Annahme aus, dass sich ursprünglich ein Carbodiimid gebildet haben könne, d. h. dass die Reaction analog wie beim Sulfocarbanilid vor sich gegangen sei; ja, nach der Behauptung Mulders,[1]) die Silberverbindung des Cyanamids entspreche nicht der Constitution, welche ihre Benennung ihr beilegt, dieselbe müsse vielmehr symmetrisch construirt gedacht werden nach der Formel:

$$\begin{array}{l} N - Ag \\ \| \\ C \\ | \\ N - Ag \end{array}$$

(woraus er natürlich auch auf die Constitution des Cyanamids selbst schliesst) würde das Entschwefelungsproduct des normalen Thioharnstoffs geradezu als Carbodiimid zu betrachten sein. Einige von mir bezüglich der Constitution der oben erwähnten Silberverbindung angestellte Versuche[2]) haben indess ergeben, dass ihre Structur vollständig im Einklang mit der Bezeichnung Diargentcyanamid, d. h. dass dieser Körper ein Cyanamid ist, in welchem beide Wasserstoffatome durch Silber ersetzt sind. Somit bleibt die oben gedachte Eigenthümlichkeit des normalen Sulfoharnstoffs doch bestehen und findet ihre Erklärung nur in der Annahme einer erfolgten Atomwanderung im Molekül des in erster Linie entstandenen Carbodiimids.

Ueber die Entschwefelungsproducte säureradicalehaltiger Sulfoharnstoffe ist noch fast nichts bekannt. Bis

---

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VI, 655.

[2]) Seite 41 und f.

jetzt ist wenigstens noch kein Säureradicale enthaltendes Cyanamid oder irgend ein Polymerisationsproduct desselben producirt worden. In der Absicht, einige solche Verbindungen darzustellen, nahm ich die Entschwefelung des Acetyl-, Valeryl-, Benzoyl- und Nitrobenzoylsulfoharnstoffs in wässeriger Lösung zunächst und dann auch in alkoholischer Solution mit Quecksilberoxyd vor. Diese Verbindungen lassen sich in den eben angeführten Lösungsmitteln leicht entschwefeln, leider aber bleibt die Reaction dabei nicht stehen. Die Zersetzung der vielleicht entstandenen substituirten Cyanamide giebt sich kund durch die saure Reaction, welche diese Lösungsmittel beim Entschwefeln annehmen und, werden letztere verdunstet, so erhält man nach Umständen Cyanamid, Dicyandiamid und die betreffenden Säuren in Verbindung mit Quecksilberoxyd. Die Reaction findet ihren Ausdruck in der nachstehenden Gleichung:

$$\begin{matrix} NH-CO-R \\ | \\ 2CS \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + 3\,HgO = \left\{ \begin{matrix} CN \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N \Big\}_2 + 2\,HgS + H_2O + (R-CO_2)_2\,Hg.$$

Nach der Beobachtung Nencki's,[1]) dass beim Entschwefeln des Acetylsulfoharnstoffs mit Quecksilbercyanid sich Acetylharnstoff bilde, würde man obige Resultate nicht erwarten, da doch Quecksilbercyanid, wie wir aus einem gleich zu erwähnenden Versuche[2]) desselben Chemikers

---

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VI, 598.

[2]) Als nämlich Nencki in der Hoffnung, einen Harnstoff zu erhalten, in dem der Sauerstoff durch zwei Cyanradicale ersetzt

erschen werden, im Grunde genommen dieselbe Wirkung auf Sulfoharnstoff ausübt, wie Quecksilberoxyd.

Da es mir nicht gelang säureradicalehaltige Cyanamide mittelst der Desulfurisation der mit solchen Radicalen substituirten Sulfoharnstoffe zu gewinnen, so versuchte ich, um doch Verbindungen dieser Art zu erzielen, die Einwirkung der Säurechloride auf Cyanamid. Das zu diesen Versuchen angewandte Cyanamid wurde nach der

---

sein sollte, eine kalt gesättigte Lösung von Sulfoharnstoff mit der aequivalenten Menge von Quecksilbercyanid versetzte, schied sich ein krystallinischer Niederschlag eines Doppelsalzes aus von der Formel:

$$CSN_2H_4 \,.\, Hg(CN)_2.$$

Erwärmt man die wässerige Lösung dieses Körpers, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Quecksilbersulfid und es tritt zugleich der Geruch nach Cyanwasserstoffsäure auf; in der Lösung bleibt Cyanamid, welches sofort in Dicyandiamid übergeht. Demnach ist das Endresultat der wechselseitigen Wirkung zwischen Quecksilbercyanid und dem normalen Sulfoharnstoff, unter den eben angeführten Bedingungen, mit dem Producte der Einwirkung des Quecksilberoxyds auf den letzteren identisch. Bei dieser Gelegenheit will ich noch erwähnen, dass ich durch Entschwefelung von Sulfoharnstoff mit cyansaurem Silber auch nichts anderes als Cyanamid und die Zersetzungsproducte der Cyansäure erhalten habe. Es scheint als wenn überhaupt derartige Verbindungen nicht zu erzielen sind durch Desulfurisation von Sulfoharnstoffen mit Quecksilberverbindungen, welche denselben organische Fragmente für den Schwefel substituiren könnten, denn mit Ausnahme der Guanidine sind, trotz zahlreicher in dieser Richtung angestellten Versuche, noch nicht Harnstoffe dargestellt worden, in denen der Sauerstoff durch organische Radicale ersetzt ist.

trefflichen von Volhard[1]) angegebenen Methode dargestellt. Das Verfahren besteht darin, dass man eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Sulfoharnstoff bereitet und in dieselbe Quecksilberoxyd, das sorgfältig ausgewaschen und in Wasser aufgeschlämmt ist, in kleinen Portionen hineinthut. Die Entschwefelung vollzieht sich schnell und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die von Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit enthält fast reines Cyanamid. Um nun aus dieser Lösung das Cyanamid in Substanz zu bekommen, dampft man sie nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure bei heftig kochendem Wasser im Wasserbade ein, bis eine auf ein Uhrglas gebrachte Probe beim Erkalten erstarrt. Ist der Zeitpunct erreicht, so lässt man die ganze Masse erkalten und behandelt sie mit absolutem Aether. Das Cyanamid wird von demselben aufgenommen, während Dicyandiamid ungelöst zurückbleibt. (Es bildet sich bei der Reaction nämlich stets etwas Dicyandiamid.) Beim Abdampfen der aetherischen Lösung empfängt man ganz reines, bei 40^0 vollkommen geschmolzenes Cyanamid. Zum Gelingen der Operation ist es nothwendig, die gegebenen Vorschriften streng einzuhalten. Ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd muss sorgfältig vermieden werden; übrigens ist auf folgende Weise sehr leicht zu erkennen, ob aller Schwefelharnstoff entschwefelt ist. Man zieht oft während der Operation und am Ende derselben vor jedem neuen Zusatz von Quecksilberoxyd eine kleine Probe heraus, indem man mit einem Schnitzel Papier (Filterpapier) die Oberfläche der Flüssigkeit berührt. Den neben dem schwarzen

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VII.

Fleck von Quecksilbersulfid entstehenden Wasserrand auf dem Papier betupft man mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber. So lange noch unzersetzter Schwefelharnstoff vorhanden ist, entsteht sofort ein schwarzer Fleck und die geringste Spur von Sulfoharnstoff verräth sich durch die nach einigen Augenblicken eintretende Bräunung des zuerst entstandenen strohgelben Fleckes von Cyanamidsilber. Mit so bereitetem Cyanamid führte ich folgenden Versuch aus. Ich liess nämlich Acetylchlorid auf eine Lösung dieser Verbindung in absolutem Aether einwirken. Es entstand eine weisse Fällung, die in Wasser und Alkohol löslich und durch Aether aus letzterem fällbar ist.

Für diesen Niederschlag konnte nach den Zahlen, welche die Analysen ergeben hatten, keine Formel berechnet werden. Die Reaction scheint ziemlich complexer Natur zu sein. Drechsler, der zu gleicher Zeit auch diesen Versuch ausführte, gelangte zu denselben Resultaten und da derselbe sich das Studium der Einwirkung anderer Säurechloride auf Cyanamid vorbehalten wollte, so habe ich weitere Untersuchung über ähnliche Körper aufgegeben und versuchte durch Action der Saurechloride auf Dicyandiamid substituirte Dicyandiamide zu gewinnen. Zu dem Ende wurde Benzoylchlorid mit Dicyandiamid in einem zugeschmolzenen Rohre längere Zeit bei einer Temperatur von 200—210° erhitzt. Bloss ein Theil des Benzoylchlorids wirkte auf Dicyandiamid ein, und war beim Oeffnen des Rohrs nur ein geringer Druck bemerkbar. Nach dem Abgiessen des unangegriffenen Benzoylchlorids und Waschen der Reactionsmasse mit Alkohol, worin sie beinahe unlöslich war, wurde dieselbe in Wasser gelöst, von welchem sie

aber nur beim Kochen aufgenommen wurde. Beim Erkalten erstarrte die Lösung jedoch zu einer Gallerte; die weitere Untersuchung dieses Körpers wurde unterlassen. Nicht anders wirkt das Acetylchlorid.

Wenn wir auch nicht aus der Action des Acetylchlorids auf Cyanamid, sowie aus der Wirkung des Acetyl- und Benzoylsulfoharnstoffs auf Dicyandiamid, bestimmt behaupten können, dass die Darstellung mit solchen Atomgruppen substituirter Cyanamide und Dicyandiamide überhaupt auf diesen Wegen nicht zu bewerkstelligen ist, obgleich diese Behauptung hinsichtlich der grossen Analogie in der Wirkungsweise der Säurechloride auf organische Verbindungen eine nicht zu gewagte ist, so deuten uns doch vorläufig die gedachten Versuche an, dass dieselbe nach diesen Methoden nicht leicht erfolgen kann; indess werden hoffentlich die Untersuchungen Drechslers, welche diese Körperclasse zum Gegenstande haben, wohl mehr Licht darüber verbreiten.

An diese Betrachtungen möchte ich noch eine kurze Bemerkung über das Verhalten des Selenwasserstoffs zu Cyanamid anschliessen. Bekanntlich verhält sich in vielen Fällen der Selenwasserstoff analog dem Schwefelwasserstoff und so lag der Gedanke nahe, ob man nicht einen Selenharnstoff durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine Cyanamidlösung in ähnlicher Weise bekäme, wie Baumann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine aetherische Lösung von Cyanamid Schwefelharnstoff erhalten hat. Zu diesem Zwecke wurde Selenwasserstoff mehre Stunden hindurch zunächst in eine aetherische, alsdann in eine alkoholische und endlich in eine wässerige Lösung eingeleitet, und war in keinem Falle eine Trübung oder

irgend eine Veränderung des Cyanamids zu bemerken, selbst nicht beim längeren Stehen dieser mit Selenwasserstoff gesättigten Lösungen in verschlossenen Gefässen. Die Indifferenz des Selenwasserstoffs machte sich auch hier geltend. Das Cyanamid ist übrigens in der Wahl solcher Verbindungen, welche mit ihm Additionsproducte geben können, eigenthümlich. Angesichts seiner Addition zu Schwefelwasserstoff sollte man doch erwarten, dass es mit Aethylmercaptan, Aethylsulfid einen substituirten Schwefelharnstoff gäbe. Dies ist nach Baumann[1]) nicht der Fall, dagegen wirken nach ihm Thiosäuren heftig auf Cyanamid und bilden damit saure Sulfoharnstoffe.

Zur Frage über die Constitution des Cyanamids.

Als Cloëz und Cannizzaro[2]) durch Einwirkung von Chlorcyangas auf eine Lösung von Ammoniak in absolutem Aether einen Körper erhielten, der seiner Zusammensetzung nach einem Ammoniak entsprach, in dem ein Wasserstoff durch die Cyangruppe vertreten ist, so dachte auch Niemand daran das Entstehen dieser Verbindung anders zu interpretiren, als wie es folgende Gleichung anschaulich macht:

$$CNCl + 2\ NH_3 = \left.\begin{matrix} CN \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + NH_4Cl$$

und also dem bei diesem Processe neben Chlorammonium sich bildenden Körper, eine andere Constitutionsformel beizulegen, als die nachstehende:

---

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VI, 1376.

[2]) Compt. rend. XXXII, 62.

$$\left.\begin{matrix} CN \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Wenngleich aber gegen eine solche Auffassung dieser Verbindung nichts einzuwenden war, so verschwand doch jede Berechtigung zu einem Zweifel daran erst mit der Thatsache, dass das aus der gegenseitigen Wirkung des Chlorcyangases und Diaethylamins in ähnlicher Weise neben Diaethylammoniumchlorid resultirende Reactionsproduct bei der Zersetzung mit Kalilauge Diaethylamin, Ammoniak und Kohlensäure liefert; ein Umstand, der ausschliesslich für die Constitution:

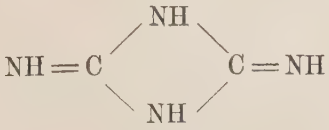
$$\left.\begin{matrix} CN \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$$

dieses Körpers spricht, woraus sich nach Analogie für das erwähnte Cyanamid direct die Constitutionsformel

$$\left.\begin{matrix} CN \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

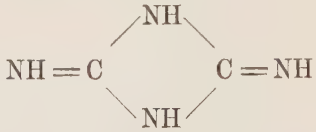
ableitet.

In der fünften Auflage des Lehrbuches der organischen Chemie von Strecker (1867) findet man jedoch für das Dicyandiamid, das erste Polymerisationsproduct des Cyanamids, die Structurformel:



angegeben. Da der Grund nicht einzusehen ist, weshalb, wenn man überhaupt obige Ansicht über die Constitution des Cyanamids theilt, dem Dicyandiamid statt der sich vollkommen ungezwungen aus der oben gedachten Constitution des Cyanamids ergebenden Structurformel:

die bereits angeführte Imidformel:



beigelegt werden soll, so muss angenommen werden, Strecker sei bei der Aufstellung dieser seiner Formel von dem Gedanken ausgegangen, dem Cyanamid käme eine andere Constitution zu, als die demselben bis dahin zugeschriebene und zwar die nachstehende symmetrische:

Dass aber Strecker diese Ansicht über die Structur des Cyanamids nicht allein vertrat, lässt sich aus den

folgenden von Hallwachs[1]) gelegentlich der Besprechung der Constitution seiner durch Addition von Cyansäure und Cyanamid, sowie durch Zersetzen von Dicyandiamid mit Barytwasser entstehenden Amidodicyansäure angestellten Schlussbetrachtungen ersehen:

„Für die Amidodicyansäure eine bestimmte Constitutionsformel aufzustellen, muss bei der unvollkommenen Kenntniss, welche wir über die innere Structur des Cyanamids, des Dicyandiamids und der Cyansäure haben, sehr schwierig erscheinen."

„Das Cyanamid lässt sich entweder betrachten als die Verbindung des Radicals Cyan mit dem Ammoniakrest NH_2, oder als eine Verbindung des Kohlenstoffs mit zweimal dem Rest NH. Es wären demnach für dasselbe folgende zwei Formeln aufzustellen:

$$CN - NH_2 \text{ oder } C \begin{matrix} /\!\!/ NH \\ \backslash\!\!\backslash NH. \end{matrix}$$

Beide Formeln haben gleiche Berechtigung, beide erklären die Entstehungsarten und Verwandlungen des Cyanamids gleich gut. Eine Entscheidung, welche der beiden Formeln den Vorzug verdient, liesse sich vielleicht dann treffen, wenn es gelänge die beiden Wasserstoffatome des Cyanamids durch ein Alkoholradical, z. B. Aethyl direct zu ersetzen. Man würde hierdurch ein Diaethylcyanamid erhalten, welches, je nachdem das Cyanamid

---

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. B. 153, S. 293.

der ersten oder der zweiten Formel entspricht, bei der Destillation mit Alkalien (ähnlich wie dies bei den isomeren zusammengesetzten Harnstoffen der Fall ist) Diaethylamin und Ammoniak oder nur Aethylamin liefern würde".

Diese Frage über die Constitution des Cyanamids blieb einige Zeit unberücksichtigt, bis vor etwa anderthalb Jahren Mulder sie in den Berichten der deutsch. chem. Ges. VI, 655 wieder zur Sprache brachte, jedoch, wie es scheint, ohne von der angeführten Hallwachs'schen Abhandlung Kenntniss zu haben, denn seine an citirter Stelle geäusserte Vorstellung rücksichtlich der Constitution des aus Bromcyan und Ammoniak erhaltenen Cyanamids ist keine andere, als diejenige, welche nothwendig der Strecker'schen Formel für das Dicyandiamid zu Grunde liegen muss und welche auch von Hallwachs mit Bezugnahme auf die Adoption der Strecker'schen Dicyandiamidformel für die Feststellung der Constitution seiner durch Zersetzen von Dicyandiamid mit Barytwasser, sowie durch Addition von Cyansäure zu Cyanamid sich bildenden Amidodicyansäure indirect getheilt wird, wonach also die Structur des Cyanamids als eine symmetrische anzusehen ist:

Zu dieser Vorstellungsweise wurde aber Mulder unter anderen hauptsächlich durch den Umstand geführt, dass das aus Bromcyan und Ammoniak erhaltene Cyanamid, selbst wenn es im Ueberschuss vorhanden ist, bei Gegenwart von Silbernitrat beide Wasserstoffatome gegen Silber

austauscht, und so eine Verbindung liefert, welche ihrer nunmehr symmetrisch gedachten Constitution entsprechend von dem erwähnten Forscher den Namen Silbercarbodiimid erhalten hat. In allerneuester Zeit hat Mulder[1]) in Gemeinschaft mit Roorda Smit eine chlorwasserstoffsaure Combination des Cyanamids aufgefunden, deren Molekül aus einem Molekül Cyanamid und zwei Molekülen Chlorwasserstoffsäure besteht, und welche von ihnen als ein

neues Argument für die Structurformel $\begin{matrix} NH \\ | \\ C \\ | \\ NH \end{matrix}$ des Cyanamids

betrachtet wird, weil sie der Ansicht sind, es liesse sich ungezwungener eine Vorstellung von der Constitution dieses Chlorids gewinnen, wenn dem Cyanamid die erwähnte symmetrische Structur statt der unsymmetrischen beigelegt wird und zwar würde alsdann dieselbe ihren Ausdruck in einer der beiden Formeln:

$$\begin{matrix} NH_2Cl \\ | \\ C \end{matrix}$$

NH_2Cl (Stickstoff als fünfwerthig angenommen),

oder

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CCl_2 \end{matrix}$$

NH_2 finden.

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. B. VII, S. 1634.

Es ist nun rücksichtlich dieser Thatsachen der symmetrischen Formel für das aus Cyanhalogenen und Ammoniak sich bildende Cyanamid eine gewisse Wahrscheinlichkeit nicht abzusprechen, indess darf nicht vergessen werden, dass dieselbe, bloss auf theoretischen Anschauungen beruhend, nicht hinreichend gewichtig ist, um die Aufgabe der bisher diesem Körper wohlbegründet zugeschriebenen Constitution zu veranlassen; wir sind hingegen durch ein Factum, nämlich durch die bewerkstelligte Darstellung eines Carbodiphenylimids

$$\begin{array}{l} N - C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ N - C_6H_5, \end{array}$$ [1])

sowie durch die eines Diphenylcyanamids

$$\left.\begin{array}{l} CN \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\right\} N$$ [2])

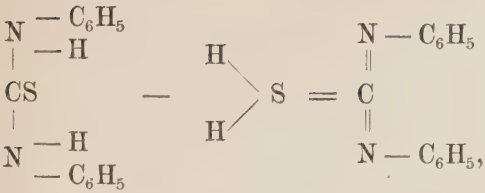
zu der Voraussetzung berechtigt, dass ein Carbodiimid neben dem Cyanamid existiren muss.

Betrachtet man nun die Entstehungsweisen beider oben genannten Verbindungen und zwar die Bildung des Carbodiphenylimids bei der Desulfurisation des Sulfocarbanilids in Benzollösung:

---

[1]) Weith, Ber. der deutsch. chem. Ges. VII, 10.

[2]) Weith, Ber. der deutsch. chem. Ges. VII, 843.



stehung des Diphenylcyanamids durch die Einwirkung von Chlorcyangas auf geschmolzenes Diphenylcyanamid, so kommt man auf den Gedanken, es sei die Möglichkeit vorhanden, dass das durch Entschwefelung des Sulfoharnstoffs erhaltene Cyanamid eine andere Structur besitze, als das aus der Wirkung des Chlorcyangases auf Ammoniak resultirende,[1]) und dass bloss der schlagendsten Analogie ihrer Eigenschaften der Umstand zuzuschreiben sei, dass sie von einander nicht unterschieden werden können, ähnlich wie wir es annehmen müssen rücksichtlich der beiden isomeren Cyanwasserstoffsäuren, die sich weder in ihren Salzen noch in freiem Zustande unterscheiden lassen, wohl aber dann, wenn sie Kohlenwasserstoffreste für Wasserstoff substituirt enthalten. Sollte sich obige An-

[1]) Vielleicht dürfte man als für diese Vermuthung sprechend die allerdings von Mulder und Roorda Smit (Ber. der deutsch. chem. Ges. VII, 1635) vorläufig beobachtete, nicht sicher festgestellte Thatsache betrachten, dass die Action des Schwefelwasserstoffs auf die Silberverbindung des aus Bromcyan und Ammoniak resultirenden Cyanamids sich auf die Regeneration des Cyanamids bloss beschränkt, während doch nach Baumann's Angabe (Ber. der deutsch. chem. Ges. VI, 1375) das aus Schwefelharnstoff durch Entschwefelung erhaltene Cyanamid, in aetherischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, nach einiger Zeit schon Schwefelharnstoffkrystalle ausscheidet.

nahme über die Bildung eines Carbodiimids bei der Entschwefelung des Sulfoharnstoffs bestätigen, so müsste man durch Substitution von Aethylgruppen für Wasserstoff in dem bei diesem Entschwefelungsprocesse erhaltenen Körper eine dem durch Destillation von Aethylcyanamid nach der Gleichung:

$$3\ \left.\begin{matrix} CN \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} CN \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + C_4H_8N_4$$

sich bildenden bei 190° siedenden Diaethylcyanamid isomere Verbindung bekommen.[1]) Wie aus den weiter unten

[1]) Cahours und Cloëz beobachteten zuerst (Compt. rend. XXXVIII, 354), dass Aethylcyanamid bei 180° im Oelbade erhitzt, sich in einen über 300° ohne Zersetzung flüchtigen Körper und eine farblose durchsichtige bei 190° siedende, cyanartig riechende Flüssigkeit nach der bereits angeführten Gleichung zersetzt. Rücksichtlich der Natur des nicht näher untersuchten, neben dem Diaethylcyanamide bei dem erwähnten Zersetzungsprocesse auftretenden Körpers, spricht Haag in den Ann. der Chem. und Pharm. B. 122, S. 33 die wahrscheinliche Vermuthung aus, derselbe könnte als Aethyldicyandiamid betrachtet werden. Unabhängig davon macht Hofmann in dem Bande III, S. 265 der Berichte der deutsch. chem. Ges. dieselbe Bemerkung, indem er annimmt, dass das Aethylcyanamid sich bei diesem Processe möglicherweise zunächst zu Triaethylmelamin polymerisirt, das alsdann bei der angegebenen Temperatur eine Zersetzung im nachstehenden Sinne erleidet:

$$\left.\begin{matrix} (CN)_3 \\ (C_2H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3 = \left.\begin{matrix} (CN)_2 \\ (C_2H_5)H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} CN \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

folgenden Versuchen zu ersehen ist, sind die hierbei erlangten Resultate nicht derart, dass sie als Bestätigung obiger Annahme angesehen werden können, vielmehr weisen dieselben für die Silberverbindung des aus Schwefelharnstoff erhaltenen Cyanamids, also auch für das daraus resultirende Cyanamid selbst, die symmetrische Imidformel entschieden zurück, was erst recht der Fall sein muss bezüglich der Silberverbindung des aus der Einwirkung der Cyanhalogenen auf Ammoniak entstehenden Cyanamids und somit rücksichtlich dieses Cyanamids selbst, da ja gerade die eigenthümliche Bildungsweise letzterer Silberverbindung als ein Argument für die symmetrische Constitution des Cyanamids überhaupt aufgestellt worden ist.

Wird nämlich ein Molekül von dem durch Einwirkung von Silbernitrat auf Cyanamid (aus Sulfoharnstoff) gewonnenen Silbercyanamid mit zwei Molekülen Jodaethyl mehrere Stunden in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100—110° erhitzt, so wird fast sämmtliches Silbercyanamid in Jodsilber verwandelt; dabei bildet sich neben einem Oel von eigenthümlichem Geruch, schwach alkalischer Reaction und an Pflanzenbasen erinnerndem Geschmack, das als Hauptproduct gelten kann, eine verhältnissmässig sehr geringe Quantität einer weissen Krystallmasse, deren einzelne Krystalle, unter der Lupe betrachtet, noch eine ziemlich deutliche Prismenform zeigen. Versucht man diese Krystalle zum Behufe der Reinigung in den für gewöhnlich indifferenten Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. zu lösen, so bemerkt man, dass eine Solution derselben erfolgt, dass sie aber hieraus nicht mehr erhalten werden können. Unter allen Umständen hinterlässt die Lösung beim Verdunsten ein Oel, das auch im vacuo

nicht zu krystallisiren vermag. Der Grund dieser Erscheinung muss in der äusserst leichten Zersetzbarkeit der Krystalle gesucht werden, die sich am leichtesten beobachten lässt, wenn sie mit Wasser behandelt werden; man bemerkt in diesem Falle sofort nach erfolgter Auflösung, dass Oeltropfen auf der Oberfläche des Wassers erscheinen. Die gedachte leichte Zersetzbarkeit dieser Krystalle, welche eine Reinigung derselben nicht gut möglich macht und sie der Analyse entzieht, vereitelt auch eine annähernd richtige Schmelzpunctbestimmung derselben. Angesichts dieser Schwierigkeiten und hauptsächlich wegen der minimalen Quantität, in welcher sie sich bei dem oben erwähnten Processe bilden, gab ich die Untersuchung derselben auf, um mir die Abscheidung des schon angeführten Oels aus der Reactionsmasse, sowie die Feststellung seiner Natur zur Aufgabe zu machen. Das Verfahren, welches ich zur Lösung dieser Aufgabe eingeschlagen habe, ist das nachstehende: Zunächst wurde das Einwirkungsproduct in einem für eine Destillation mit Wasserdämpfen zweckmässig eingerichteten mit einem Kühler in Verbindung stehenden Kolben so lange mit Wasserdämpfen destillirt, bis kein Jodaethyl in dem Destillate mehr zn bemerken war. Dabei ergab sich, dass das zunächst beinahe neutrale Destillat mit dem Fortschreiten der Operation eine immer ausgesprochenere alkalische Reaction und einen in demselben Maasse an Intensität zunehmenden ammoniakalischen Geruch zeigte, ein Umstand, welcher auf die partielle Zersetzung eines Cyankörpers deutete. Nachdem erwähnte Operation als beendet betrachtet werden konnte, wurde das von unangegriffenem Jodaethyl ziemlich freie Reactionsproduct

wiederholt mit heissem Alkohol ausgezogen. Wird nun dieses Extract der Destillation unterworfen, so hinterlässt es, nachdem fast aller Alkohol übergegangen ist, ein öliges Product, das nicht ohne Zersetzung flüchtig und noch jodhaltig ist. Um es zu reinigen, schüttelt man es am besten mit einer concentrirten Lösung von Kaliumhydroxyd, worin es vollständig unlöslich ist und hernach mit Aether, von dem es nicht gerade leicht aufgenommen wird. Die aetherische Solution wird hierauf mittelst des Scheidetrichters von der specifisch schwereren Kalilauge getrennt, und alsdann hat man bloss den Aether zu verdunsten und den Rückstand zwei bis drei Mal zu rectificiren, um ein bei 190° siedendes, gelblich gefärbtes, cyanartig riechendes Oel von schwach alkalischer Reaction zu erhalten. Der Siedepunkt, sowie die physikalischen Eigenschaften dieses Körpers, sprechen schon für seine Identität mit dem erwähnten Diaethylcyanamid von Cahours und Cloëz. Um jedoch diese Identität bestimmter festzustellen, wurde von demselben eine Dampfdichte gemacht und sein Verhalten gegen Kaliumhydroxyd studirt.

Zu der Dampfdichtebestimmung wurden 0,070 Gr. verwendet; sie wurde im Hofmann'schen Dampfdichteapparat im Anilindampf unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

$$p = 0{,}070$$
$$T = 205^{0}$$
$$V = 119{,}2$$
$$h = 757{,}5^{mm}$$
$$h' + h'' = 577{,}8^{mm}$$
$$h' = 250^{mm}$$
$$s = 23{,}12^{mm}$$

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen 49,62. Die Theorie verlangt für Diaethylcyanamid 49. Die Dampfdichte wurde wahrscheinlich durch einen unbedeutenden Jodrückstand zu hoch gefunden.

Die Berechnung ist nach folgender Formel ausgeführt worden:

$$S = \frac{(p[273 + T]\ 760)}{V \cdot 273 \cdot 0{,}0000896 \cdot H}$$

$$H = \frac{h}{1 + (0{,}00018\ t)} - \left(\frac{h'}{1 + (0{,}00018\ t)} + \frac{h''}{1 + (0{,}00018\ T)} + s\right)$$

S = Specifisches Gewicht des Körpers auf Wasserstoff bezogen.
h = Barometerstand,
h′ = Höhe der Quecksilbersäule unterhalb des Dampfmantels,
h″ = Höhe der Quecksilbersäule im Dampfmantel,
V = das beobachtete Volumen,
p = Gewicht der angewandten Substanz,
s = Tension des Quecksilbers bei T°.

Was aber das Verhalten des aus Silbercyanamid und Jodaethyl erhaltenen Körpers gegen Kaliumhydroxyd betrifft, so ist dasselbe mit den bereits angeführten für seine Indentität mit dem Diaethylcyanamid sprechenden Thatsachen (Dampfdichte und Siedepunkt) vollkommen im Einklang. Er zersetzt sich nämlich leicht mit Wasser bei Gegenwart von Kalium- oder Natriumhydroxyd nach der Gleichung:[1])

[1]) Die Operation wurde in der Weise geleitet, dass der mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Kaliumhydroxyd ge-

$$C(C_2H_5)_2N_2 + 2MHO + H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} CO \\ M^2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Angesichts dieser Resultate entspricht also der aus Jodaethyl und dem Silbersubstitutionsproduct des aus Schwefelharnstoff durch Entschwefelung sich bildenden Cyanamids gewonnene Körper der Constitutionsformel:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N, \ ^1)$$

aus welcher sich für die erwähnte Silberverbindung der chemische Ausdruck:

---

mischte Körper in einem mit einem guten Kühler in Verbindung stehenden Kölbchen gelinde erhitzt wurde. Dem Kühler folgte eine wohl kalt gehaltene Vorlage und an diese schloss sich ein mit verdünnter Salzsäure gefüllter Will'scher Apparat an. In der Vorlage verdichtete sich alles Wasser und Diaethylamin, während das Ammoniakgas bis an die Salzsäure vordringend von letzterer in hinreichender Menge fixirt wurde, um einige quantitative bestätigende Untersuchungen seines Platindoppelsalzes zu erlauben. Das in der Vorlage condensirte Diaethylamin wurde neben dem darin in geringer Quantität gelösten Ammoniak an der Bildung des Diaethyloxaminsäure-Aethylaethers erkannt.

[1]) Die im Laufe dieser Darstellung bereits erwähnten leicht zersetzbaren Krystalle, welche sich in geringer Menge bei der Einwirkung des Jodaethyls auf Silbercyanamid bilden, könnten vielleicht ihr Entstehen einer secundären zwischen Jodaethyl und Diaethylcyanamid stattfindenden Reaction verdanken.

$$\left.\begin{matrix} CN \\ Ag \\ Ag \end{matrix}\right\rangle N,$$

und für das aus Schwefelharnstoff darstellbare Cyanamid die ihm allgemein zugeschriebene Formel:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ H \\ H \end{matrix}\right\rangle N$$

ableitet.

Da nun die Bildung des Carbodiphenylimids aus Sulfocarbanilid das Entstehen eines Carbodiimids aus Sulfoharnstoff erwarten lässt, dies aber eigenthümlicherweise thatsächlich nicht stattfindet, so sind wir um so weniger berechtigt, für das aus Cyanhalogenen und Ammoniak resultirende Cyanamid eine symmetrische Formel anzunehmen. Die sehr wahrscheinliche Hypothese, es könnte bei der Entschwefelung des Sulfoharnstoffs in erster Linie sich Carbodiimid bilden, welches alsdann in Cyanamid durch intramolekulare Umsetzung übergeht, schliesst die Annahme aus, dass das aus Cyanhalogenen und Ammoniak sich zuvörderst bildende Cyanamid durch Atomwanderung im Molekül sich nachträglich zu Carbodiimid umlagere, denn der Entscheidung über solche Annahmen liegt jedenfalls die grössere Stabilität der durch Umlagerung entstehenden Verbindung zu Grunde, was hier rücksichtlich des Cyanamids dem Carbodiimid gegenüber offenbar vorauszusetzen ist. —

Ueber ein Diargentdicyandiamidin.

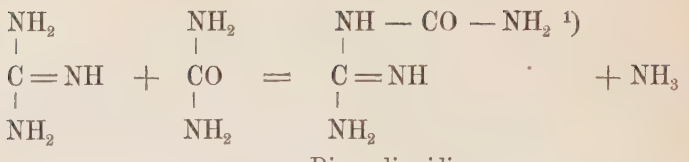
Haag[1]) machte zuerst die interessante Beobachtung, dass beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von Dicyandiamid mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure dasselbe, unter Aufnahme eines Moleküls Wasser, in einen Körper von stark basischen Eigenschaften übergehe. Diesen Körper belegte er mit dem Namen Dicyandiamidin. Nach seiner Angabe soll man das Dicyandiamidin allerdings aber im hydratischen Zustande erhalten, wenn man die wässerige Lösung der auf oben angedeutete Weise dargestellten schwefelsauren Verbindung dieser Base so lange mit Baryumcarbonat versetzt, bis alle Schwefelsäure gefällt ist, die Lösung von Baryumsulfat durch Filtration trennt und das auf ein kleines Volumen concentrirte Filtrat mit absolutem Alkohol versetzt, wodurch das Hydrat als ein weisses in Wasser sehr leicht lösliches Pulver gefällt wird. Baumann's[2]) allerneueste Versuche über das Dicyandiamidin zeigen jedoch, dass nach Haag's Verfahren das Dicyandiamidin nicht zu erhalten ist, denn es bildet sich beim Zersetzen einer wässerigen Lösung seines schwefelsauren Salzes mit Baryumcarbonat kohlensaures Dicyandiamidin, welches sich beim Eindampfen allmälig mit Wasser zu kohlensaurem Guanidin, Ammoniak und Kohlensäure zersetzt. Dieser Zersetzungsprocess des Dicyandiamidins ist nun auch vollkommen im Einklang mit der Constitutionsformel, die Baumann[3]) diesem Körper, mit Rücksicht auf seine Bildung beim Schmelzen eines Guanidinsalzes mit Harnstoff unter Ammoniakentwicklung, beilegt:

---

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. 122, 25.

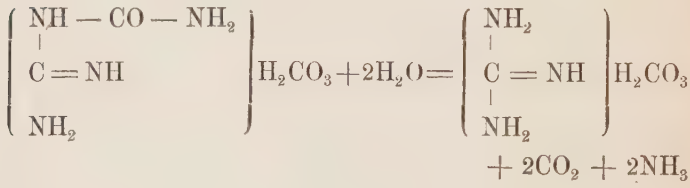
[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VII, 1766.

[3]) Ber. der deutsch. chem. Ges. VII, 446.



Dicyandiamidin.

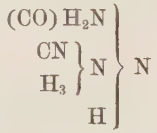
Danach entspricht das Dicyandiamidin einem Guanidin, in welchem ein Wasserstoffatom durch die einwerthige Gruppe $CO-NH_2$ ersetzt ist, und oben erwähnte Zersetzung seiner kohlensauren Verbindung würde ihren Ausdruck in der Gleichung:



finden.

---

[1]) Im Sinne der Kolbe'schen Auffassung ist das Dicyandiamidin ein secundäres Ammoniak, welches eines seiner drei typischen Wasserstoffatome durch ein Carbaminsäureradical und das zweite durch das Radical Cyanammonium substituirt enthält:



(Journ. für prakt. Chem. [2], B. 1, S. 288).

Kolbe leitet diese Formel vom Dicyandiamid, dessen Constitution nach ihm in dem nachstehenden Diagramme ihren Ausdruck findet:

Das Dicyandiamidin ist noch wenig bekannt; sein salpetersaures, salzsaures, schwefelsaures, oxalsaures

$$\left.\begin{array}{r} CN \\ \left.\begin{array}{r} CN \\ H_3 \end{array}\right\} N \\ H \end{array}\right\} N,$$

in derselben Weise ab, wie er die Bildung des Harnstoffs aus Cyanamid erklärt:

$$\left.\begin{array}{r} CN \\ H \\ H \end{array}\right\} N + H_2O = \left.\begin{array}{r} CO\,H_2\,N \\ H \\ H \end{array}\right\} N$$

Cyanamid. Harnstoff.

$$\left.\begin{array}{r} CN \\ \left.\begin{array}{r} CN \\ H_3 \end{array}\right\} N \\ H \end{array}\right\} N + H_2O = \left.\begin{array}{r} CO\,H_2\,N \\ \left.\begin{array}{r} CN \\ H_3 \end{array}\right\} N \\ H \end{array}\right\} N$$

Dicyandiamid. Dicyandiamidin.

Indess lässt die von Baumann ausgeführte Synthese dieses Körpers nichts mehr an Klarheit zu wünschen übrig, so dass wir ohne jedes Bedenken die von ihm vorgeschlagene Structurformel für diese Verbindung annehmen können, zumal da die vom Dicyandiamid abgeleitete Kolbe'sche Dicyandiamidinconstitutionsformel mit der, welche sich aus der Einwirkung des Harnstoffs auf Guanidin ergiebt, nicht übereinstimmt, wenn nämlich diesen beiden letzten Körpern die von Kolbe denselben zugeschriebenen Constitutionen beigelegt werden, und zwar deshalb, weil die gedachte Constitutionsformel im ersten Falle einem disubstituirten, während sie im zweiten Falle einem trisubstituirten Ammoniak entspricht:

$$\left.\begin{array}{r} CN \\ \left.\begin{array}{r} CN \\ H_3 \end{array}\right\} N \\ H \end{array}\right\} N + H_2O = \left.\begin{array}{r} (CO)\,H_2N \\ \left.\begin{array}{r} CN \\ H_3 \end{array}\right\} N \\ H \end{array}\right\} N$$

Dicyandiamid. Dicyandiamidin.

Salz, sowie sein Platindoppelsalz sind von dem Entdecker Haag in den Ann. der Chem. und Pharm.[1]) beschrieben worden. Auch hat er durch Zusatz von einigen Tropfen Kupfervitriollösung und hierauf etwas Natronlauge zu einer wässerigen Lösung des salzsauren oder oxalsauren Salzes dieses Körpers eine Kupferverbindung dieser Base von der Formel $(C_2H_5N_4O)_2Cu$ dargestellt. In der Absicht aus salzsaurem Dicyandiamidin und cyansaurem Silber einen Harnstoff zu gewinnen, welcher folgende Structur besitzen könnte:

$$\begin{array}{l} NH-CO-NH_2 \\ | \\ C\,(NH) \\ | \\ NH-CO-NH_2, \end{array}$$

habe ich beide Reagentien in den molekülären Mengen zusammengebracht und zwar so, dass zur wässerigen Lösung des Dicyandiamidinchlorids allmälig die berechnete Menge cyansauren Silbers unter tüchtigem Umschütteln hinzugefügt wurde. So bildet sich Chlorsilber und nimmt die Flüssigkeit eine stark alkalische Reaction an, während eine geringe Ammoniakentwickelung stattfindet. Als ich darauf zu einer Probe dieser Flüssigkeit einen Tropfen salpetersauren Silbers hinzufügte, um mich von der vollständigen Zersetzung des Dicyandiamidinchlorids zu über-

---

$$\left.\begin{matrix} CN \\ NH_4 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} (CO)\,H_2N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} CN \\ NH_4 \\ (CO)\,H_2N \end{matrix}\right\} N + H_3N.$$

Guanidin. Harnstoff. Dicyandiamidin.

(Kolbe, Chem. Laborat. d. Univ. Leipzig. S. 290.)

[1]) B. 122, S. 25.

zeugen, entstand ein weisser Niederschlag, welcher in getrocknetem Zustande in Salpetersäure unter Aufbrausen löslich war und beim Erhitzen Ammoniak entwickelte. Es konnte für diesen Niederschlag nach den Zahlen, welche mehre Analysen ergeben hatten, keine Formel berechnet werden. Die oben erwähnte auffallend intensive alkalische Reaction, welche die Flüssigkeit angenommen hatte, konnte von der Zersetzung des cyansauren Silbers und von freiem Dicyandiamidin herrühren. Dicyandiamidin habe ich auch in der That durch die schöne Reaction nachweisen können, welche diese Base mit Kupferlösung und Natronlauge giebt (rosenrother Niederschlag). Was die Silberverbindung anlangt, so ist dieselbe jedenfalls ein Gemisch von kohlensaurem Silber und einer Verbindung des Dicyandiamidins mit Silber. Versetzt man nämlich eine wässerige Dicyandiamidinsolution[1]) mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, der am Lichte sich äusserst leicht schwärzt und beim Trocknen ausserordentlich zusammenschwindet; er ist in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich. Mehre Analysen der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz, deren Resultate hier folgen, zeigen uns, dass dieselbe der Formel $C_2H_4Ag_2N_4O$ entspricht.

---

[1]) Die Dicyandiamidinlösung wurde durch Einwirkung von Silberoxyd auf Dicyandiamidinchlorid dargestellt und zwar aus dem Grunde, weil grössere Mengen dieses Salzes mir zur Verfügung standen, und nicht etwa weil mir bekannt gewesen wäre, dass Haag's Dicyandiamidindarstellungsmethode nicht brauchbar sei (siehe S. 47), denn die hierüber handelnde Abhandlung Baumann's war zur Zeit als ich mich mit diesen Versuchen beschäftigte, noch nicht veröffentlicht.

I. 0,392 Gr. Substanz lieferte 0,267 Gr. Silber, entsprechend 68,11 Silber pr. C. und 0,403 Gr. Subst. gab 0,275 Gr. entsprechend 68,18 pr. C.

II. 0,7520 Gr. Subst. mit Kupferoxyd verbrannt gab 0,2046 Kohlensäure und 0,1035 Wasser entsprechend beziehungsweise 7,42 pr. C. Kohlenstoff und 1,53 pr. C. Wasserstoff.

III. Aus 0,275 Gr. Subst. erhielt ich 43,7 C.C. Stickstoff bei 21°,5 und 757^{mm} Barometerst., oder auf normalen Druck und 0° reducirt 39,36 C. C. im Gewicht von 0,04936 Gr. entsprechend 17,95 Stickstoff pr. C.

Das Diargentdicyandiamidin $C_2 H_4 Ag_2 N_4 O$ verlangt folgende Werthe:

		Theorie.	Versuch.		
			I.	II.	III.
C_2	= 24	7,60	7,24	—	—
H_4	= 4	1,27	1,53	—	—
Ag_2	= 216	68,35	—	68,11; 68,18	—
N_4	= 56	17,72	—	—	17,95
O	= 16	5,06	—	—	—
	316	100,00			

Was die Constitution des Diargentdicyandiamidins anbelangt, so könnte dieselbe auf folgende Weise abgeleitet werden.

Das Cyanamid geht, wie bekannt, durch Aufnahme von einem Molekül Wasser in Harnstoff über, also

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CN + H_2O = CO \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad NH_2. \end{array}$$

Der Harnstoff liefert aber mit einem Guanidinsalze geschmolzen Dicyandiamidin:

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C(NH) \\ | \\ NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CO - NH_2 \\ | \\ NH \\ | \\ C(NH) - NH_2 \end{array} + H_3N.$$

Nun entspricht das Silbercyanamid bestimmt der Constitution:

$$\begin{array}{l} NAg_2 \\ | \\ CN, \end{array}$$

daher kann der Silberharnstoff die Structur:

$$\begin{array}{l} NAg_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array}$$ [1])

besitzen. Die Constitution des Diargentdicyandiamidins würde sich alsdann durch folgende Formel ausdrücken lassen:

---

[1]) Mulder, (Ber. der deutsch. chem. Ges. VI, 1019) legt dem Silberharnstoff die Structurformel:

$$\begin{array}{l} NH\,Ag \\ | \\ CO \\ | \\ NH\,Ag \end{array}$$

bei. Demnach betrachtet er diesen Körper als symmetrisch construirt.